

10/696,251

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-156516

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)6月29日

B 01 D 53/22
C 01 B 13/02

F-8314-4D
Z-7508-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 酸素選択透過装置

⑮ 特 願 昭61-304169

⑯ 出 願 昭61(1986)12月19日

⑰ 発 明 者 関 戸 聡 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

⑱ 発 明 者 竹 田 武 司 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

⑲ 発 明 者 土 屋 宗 次 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地

㉑ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

酸素選択透過装置

2. 特許請求の範囲

- (1) 外部空間と圧力差を有する密閉空間を形成する隔壁の少なくとも一領域に酸素透過部材を配し、前記酸素透過部材が多孔質支持体の外側に分子式 $Sr_{\frac{1-x}{2}}La_{\frac{1-x}{2}}Co_{1-x}Me_{\delta}O_{3-\delta}$ (但し $Me: Fe, Mn, Cr, V$ の中から選ばれた少なくとも1種の元素、 $0 \leq x \leq 1, \delta \leq 0.5$) からなる電子- O^{2-} イオン混合導電体と分子式 $SrMe'O_3$ ($Me': Ti, Zr, Hf$ の中から選ばれた少なくとも1種の元素) からなる酸問析出剤とを少なくとも含む混合焼結体を担持したことを特徴とする酸素選択透過装置。
- (2) 混合焼結体が、Ag、Pd族、Pt族の中から選ばれた少なくとも1種の元素を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸素選択透過装置。
- (3) 密閉空間が減圧されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸素選択透過装置。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は高温バーナ、健康、医療、細菌培養などにおいて、酸素の高純度、高濃度化が簡単かつ高速度で行なえる酸素選択透過装置に関するものである。

従来の技術

従来、気体分離用膜として知られているものは、主として有機高分子膜であり、例えば、オルガノポリシロキサン-ポリカーボネート共重合膜、ポリトリメチルシリルプロピンなどガス溶解性が高く、拡散係数が大きい膜に酸素に対して特異吸着を示す金属フタロシアニンなどを複合化して分離能を附加している。

また、ゼオライトを用いるモレキュラーシーブによる吸脱着法が酸素富化のために行われている。

さらに、安定化、あるいは部分安定化ジルコニアのような酸素イオン導電体、 $Sr_{1-x}La_xCoO_{3-\delta}$ のような電子と酸素イオン混合導電体を用い、電解によって、また酸素酸化電池を短絡することによる

よって酸素の高純度、あるいは高濃度のガスを得ようとすることも行なわれている。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら上記有機高分子膜を用いるものは、装置としては簡単にできるが、高濃度、高純度のガスが得られにくい、また、耐熱性が劣しいために高温雰囲気で使う高炉送風用、または高温バーナ用に用いるのに問題がある。

また、モレキュラーシーブによる吸脱着法では、酸素の吸着及び脱着の工程を必要とし、設備が複雑となり経済的に不利を免れない。

さらに、酸素イオン導電体、あるいは混合導電体を用い、電解によって、また濃差電池を短絡することによって酸素を得る方法は、高純度、高濃度のガスを得るのに適しているが、高温でないと酸素イオン導電率が低く、多量の酸素を得るのが難しくなる。酸素イオン導電率が大きくなる400℃以上の高温において、電解による方法の方が濃差電池を短絡する方法に較べて当然の事ながら高速、多量の酸素を得るのに適しているが、装

置が複雑になり経済的に不利となる欠点をもっていた。

本発明は上記従来の欠点を解消するもので、混合導電体膜を用い、高純度、高濃度の酸素を高速、多量に得るのに適した酸素選択透過装置の提供を目的とするものである。

問題点を解決するための手段

本発明は上記目的を達成するもので、その技術的手段は、外部空間と圧力差を有する密閉空間を形成する隔壁。少なくとも一領域に酸素透過部材を配し、前記酸素透過部材が、多孔質支持体の外側に分子式 $\text{Sr} \frac{1+x}{2} \text{La} \frac{1-x}{2} \text{Co}_{1-x} \text{Me}_x \text{O}_{3-\delta}$ (但し $\text{Me}: \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{V}$ の中から選ばれた少なくとも1種の元素、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $\delta \leq 0.5$) からなる電子- O^{2-} イオン混合導電体と分子式 $\text{SrMe}'\text{O}_3$ ($\text{Me}': \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ の中から選ばれた少なくとも1種の元素) からなる粒間析出剤とを少なくとも含む混合焼結体を担持したことを特徴とする酸素選択透過装置にある。

作用

できればそれだけ、移動速度を上げることができる。本発明は、 SrMeO_3 ($\text{Me}: \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) が $\text{Sr} \frac{1+x}{2} \text{La} \frac{1-x}{2} \text{Co}_{1-x} \text{Me}_x \text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Me}: \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{V}$) との混合焼結した際に2相分離して O^{2-} イオン導電に都合のよい粒界の増大を起すという知見に基づいている。

すなわち外部空間と密閉空間との間に圧力差を設けることにより、酸素が分圧の高い方から、電荷転移反応 $\text{O}_2 + 4e \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ によって膜中に取入れられ、分圧の低い方に拡散して固-気界面で電荷転位逆反応 $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4e$ によって純粋な酸素ガスとして放出する一連の過程において SrMeO_3 の作用は、膜中の O^{2-} イオンの拡散速度の増大に役立つ。例えば密閉空間を減圧した場合、外部空間から、電子-イオン混合導電体と粒間析出剤とを少なくとも含む混合焼結体からなる酸素選択透過膜、多孔質支持体を透過して、高純度、高濃度の酸素を高速、多量に得ることができる。

また本願発明の混合焼結体中に Hg 、 Pd 族、 Pt 族の中から選ばれた少なくとも1種の元素を含む

前にも述べたように混合導電体を用いて酸素選択透過膜とすることは古くから知られ、発明者の一人は既にこの膜を利用して還元性の有害ガス (CO 、 HC など) が過剰の場合でも自動的に外部から酸素を呼び込んで完全に浄化できる排ガス浄化装置の特許出願を行なっている。

混合導電体膜の両側の酸素の分圧をそれぞれ $P^{\circ}\text{O}_2$ と $P^{\circ}\text{O}_2$ とすると、酸素分圧の高い方 ($P^{\circ}\text{O}_2$) から酸素が膜中に取込まれ、低い方 ($P^{\circ}\text{O}_2$) に O^{2-} イオンとして移動してガスとして放出される。その場合の移動速度 ϕ は、本発明に用いられる混合導電体では一般に電子導電率 $\sigma_0 \gg \text{O}^{2-}$ イオン導電率 $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ であるから、

$$\phi = RTA\sigma_{\text{O}^{2-}} / (4F)^2 d \times \ln (P^{\circ}\text{O}_2 / P^{\circ}\text{O}_2) \quad (1)$$

で表わされる。式中、 R は気体定数、 F はファラデーの定数、 T は絶対温度で表わされる膜温度、 A は膜の断面積、 d は膜厚である。この方法が500℃以上でないと実用できないのは、主として $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ が低温で極端に小さくなってしまったためであるが、500℃以上の高温域においても $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ を大きく

場合、かかる元素は低温での $\sigma_{O^{2-}}$ の急減の主因をなしている $O_2 + \frac{1}{2} 2O^{2-}$ なる電荷転移反応の触媒として作用し、電荷転移反応の速度の増大に役立ち、高純度、高濃度の酸素を簡単に得られる温度領域を低温へと拡大させることができる。

実施例

以下に本発明の実施例を図面を用いて詳細に説明する。

第1図は本発明の一実施例における酸素選択透過装置の基本概念を示す断面図である。図において1は多孔質セラミック管（必ずしも管である必要はない）であり、2は多孔質セラミック管1の外側に設けられた酸素選択透過膜である。これらからなる酸素選択透過部材については後に詳しく述べる。この多孔質セラミック管1及び酸素選択透過膜2からなる酸素選択透過部材の両端に酸素を通さない不透過セラミック支持体4を設けて密閉空間を形成し、さらに一方の不透過セラミック支持体4にポンプ3を設け、密閉空間を減圧するようにしている。

次に酸素選択透過部材の作成について記す。

(i) $Sr_{0.85}La_{0.15}Co_{0.7}Fe_{0.3}O_{2-\delta}$ に SrTi を 0、20、40、60、80 mol % の割合で添加し、別に $SrZrO_3$ 、 $SrHfO_3$ をそれぞれ40と30 mol % ($\sigma_{O^{2-}}$ が最も高い添加量) 添加したものを加えて、それぞれを乳鉢中で良く混合した後径10mm、厚さ1mmの薄板に成型し、1300℃で2hr加熱して焼結体を作った。

焼結したもの、X線回折で見ると、 $Sr_{0.85}La_{0.15}Co_{0.7}Fe_{0.3}O_{2-\delta}$ の回折線の近傍に第2物質を添加したものは新しい回折線が表われ、添加量に応じてそのピークの相対強度が変わることから、2相分離していることが確認できた。

ついで、AC1KHz、2端子法で各試料の全導電率、雰囲気ガスを空気から CO_{100ppm} / 残り CO_2 に変えた熱天秤による重量変化から酸素イオン導電率を求め、混合焼結による電子導電率 σ_e と酸素イオン導電率の変化への影響を確認した。第1表は、800℃でのそれらの測定結果を示したものである。表において $t_{O^{2-}}$ は全導電率に対する酸素

イオン導電率の割合を示す。

以下余白

第1表 $SrMCoO_3$ の添加と800℃における σ_e および $\sigma_{O^{2-}}$ との関係

混合 $SrMCoO_3$ の種類	混合割合 (mol %)	σ_e (S/cm)	$\sigma_{O^{2-}}$ (S/cm)	$t_{O^{2-}}$
—	0	1.69×10^{-2}	7.49×10^{-3}	4.49×10^{-1}
SrTiO ₃	20	3.91×10^0	1.21×10^{-1}	3.10×10^{-2}
	40	6.38×10^1	1.63×10^{-1}	2.56×10^{-2}
	60	6.74×10^0	1.40×10^{-1}	2.07×10^{-2}
	80	2.93×10^{-1}	3.08×10^{-2}	1.06×10^{-1}
SrZrO ₃	40	7.50×10^1	1.54×10^{-1}	2.05×10^{-2}
SrHfO ₃	30	7.20×10^1	1.26×10^{-1}	1.75×10^{-2}

表から明らかなように、 SrMeO_3 の添加により、電子導電率 σ_0 は低下するが、酸素イオン導電率 $\sigma_{O^{2-}}$ は無添加の場合に比べ2倍以上増大させることができる。その添加量は SrTiO_3 の場合 20 mol % から 40 mol % が好適であり、60 mol % の場合が最も高い値を示した。80 mol % となると無添加の場合よりも $\sigma_{O^{2-}}$ の値が低くなった。 SrZrO_3 、 SrHfO_3 の添加量はそれぞれ 40 mol %、30 mol % の場合に $\sigma_{O^{2-}}$ が最大となった。しかも SrTiO_3 を 20 mol % ~ 60 mol %、 SrZrO_3 を 40 mol %、 SrHfO_3 を 30 mol % 添加した場合はいずれも、膜として必要な $\sigma_0 \gg \sigma_{O^{2-}}$ の条件が成立していることが、 $\sigma_{O^{2-}}$ の値から確認できた。第2図には、 SrTiO_3 60 mol % 混合のものと無添加のものについて、 σ_0 と $\sigma_{O^{2-}}$ の温度依存を示した。これから第1表に示した混合添加の効果は 400 °C 以上の温度領域で成立つことが確認できた。

(II) (I) で作製した混合焼結体の粉末を水素炎焼射により外径 40 mm、長さ 200 mm、厚さ 1 mm の多孔質アルミナセラミック管の（多孔度 70 %）外側に約

以上の高濃度であった。

試料の種類および温度による酸素の透過速度は、それぞれ第4図と第5図に示すように、(I) で求めた $\sigma_{O^{2-}}$ の値を(1)式に入れて計算したものの約4割であった。多孔質アルミナ管1に焼射担持しているために有効透過断面積が約4割に低下していると考え、透過速度は(1)式に示される膜の O^{2-} イオン導電率 $\sigma_{O^{2-}}$ 、温度 T および膜の両側の酸素分圧の比 P_{b2}/P_{b1} 、膜の有効断面積 A 、厚さ d のみで表わされると考えてよいと思われる。

(III) $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ に SrTiO_3 を 60 mol % の割合で加え、(I) と同様に焼結を行なった試片を $\text{Ag}/10_3$ 水溶液、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ エタノール溶液、 $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)$ 、 $6\text{H}_2\text{O}$ エタノール溶液（それぞれ 1 mol/l 溶液）に減圧下で浸漬し、130 °C で 30 分間加熱乾燥した。それぞれの試料についてこの含浸-乾燥の操作を 1、2、4 回繰返したものを作り、800 °C で 30 分間加熱して熱分解を行なった。作製した試料全部について 800 °C の σ_0 と $\sigma_{O^{2-}}$ を、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ エタノール溶液含浸 2 回のもの

200 μm の厚さに焼射し、空気中で 900 °C、1 Rr 加熱した。X線回折によると焼射したものの膜はかなり結晶が乱れているが、900 °C、1 Rr 加熱によってほぼ (I) と同じものが得られていることが確認できた。

このようにして作成された管を用いて第1図に示す透過装置を作成し、この装置を第3図に示すガス透過速度を測定する測定装置に固定し、酸素ガスの透過速度を測定した。図において1は多孔質セラミック管、2は酸素選択透過膜、3はポンプ、4は不透過セラミック支持体で第1図と同じ構成である。5は管状の電気炉、6はジルコニア酸素濃度計、7は流量計、8はヒータである。第1図に示した酸素選択透過装置を、管状の電気炉5中に挿入してヒータ8により所定の温度に保ちながら、ポンプ3により内部を約 10^{-3} 気圧になるよう減圧し、ポンプ3の高圧側に流速計7とジルコニア酸素濃度計6を置いて酸素ガスの透過速度を求めた。透過したガス中の酸素の濃度はジルコニア酸素濃度計6でいずれの試料についても 95 %

と含浸を行なわなかったものについて各温度で σ_0 と $\sigma_{O^{2-}}$ を測定した。測定方法は(I)に述べた方法に準じて行なった。800 °C での測定結果を第2表に示した。

以下 余 白

第2表 触媒金属の添加による800℃における σ_0 および σ_0^{1-} への影響

触 媒	含浸回数	σ_0 (S/cm)	σ_0^{1-} (S/cm)	10^{1-}
—	0	6.74×10^0	1.40×10^{-1}	2.07×10^{-2}
Pd	1	8.23×10^0	1.81×10^{-1}	2.20×10^{-1}
	2	8.98×10^0	2.07×10^{-1}	2.31×10^{-1}
	4	9.00×10^0	2.10×10^{-1}	2.33×10^{-1}
Ag	2	9.01×10^0	2.00×10^{-1}	2.22×10^{-1}
Pt	2	8.95×10^0	2.12×10^{-1}	2.36×10^{-1}

表からわかるように、触媒の添加は含浸回数2回まで σ_0^{1-} の値は各試料について増大するが、それ以上繰返しても余り効果がないこと、触媒金属の効果は、 $Ag < Pd < Pt$ の順になることが認められた。また、各温度の $PdCl_2-2H_2O$ 含浸の効果を図6に示したが、触媒金属の含浸によって約150℃ほど σ_0^{1-} の急激する温度が下げられることが認められた。

発明の効果

以上要するに本発明は、外部空間から隔壁によって遮蔽された密閉空間を形成し、この隔壁の少なくとも一領域に、多孔質支持体の外側に電子- O^{1-} イオン混合導電体と粒析出剤とを少なくとも含む混合焼結体を設けた酸素選択透過部材を設け、密閉空間と外部空間との間に圧力差を設けることにより、酸素選択透過部材を通して高純度、高濃度の酸素を、高速で、多量に得ることができる利点を有する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例における酸素選択透

過装置の基本概念を示す断面図、第2図は、本実施例における酸素選択透過膜の $SrTiO_3$ 添加の有無による σ_0 および σ_0^{1-} の温度依存特性図、第3図は、同透過膜のガス透過速度を測定する装置の概略断面図、第4図は、本発明の $SrMeO_3$ 添加試料の800℃における O_2 ガス透過速度と σ_0^{1-} との関係を示す図、第5図は、本発明の $SrTiO_3$ 添加を行なった試料と行なわない従来の試料についての O_2 ガス透過速度と σ_0^{1-} との関係の比較図、第6図は、本発明の他の実施例であるPd触媒添加の有無による σ_0 および σ_0^{1-} の温度依存特性図である。

1…多孔質セラミック管、2…酸素選択透過膜、3…ポンプ、4…不透過セラミック支持体。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

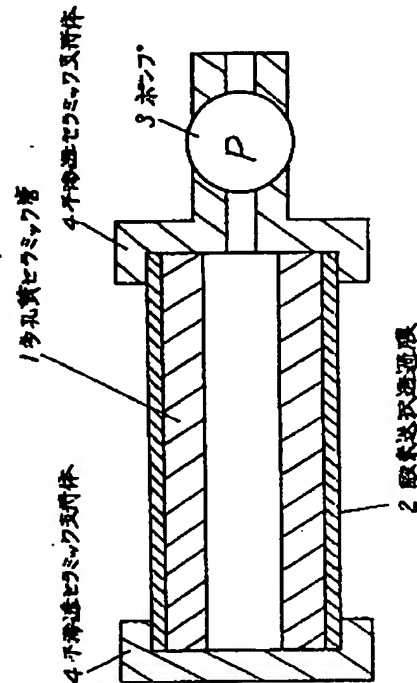
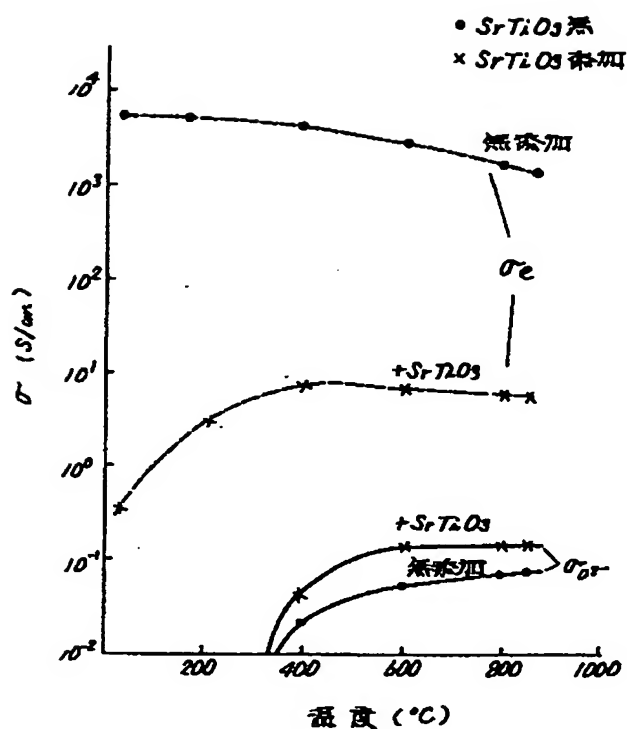
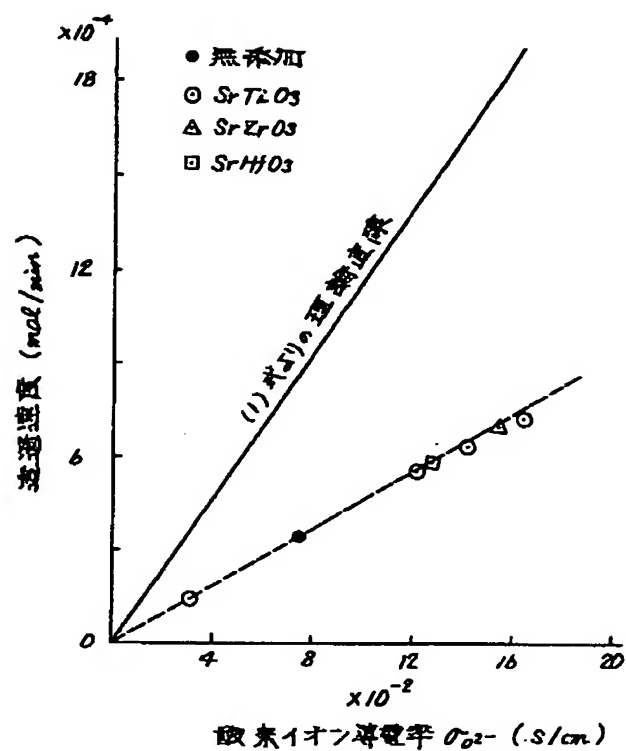


図
1
概

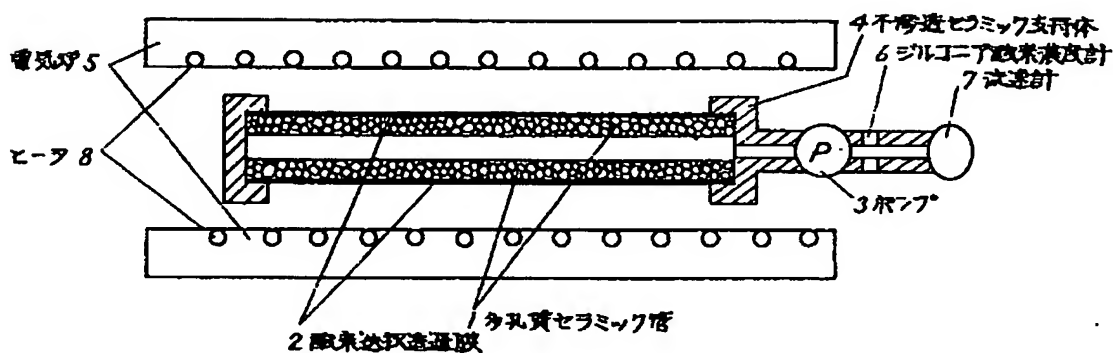
第 2 図



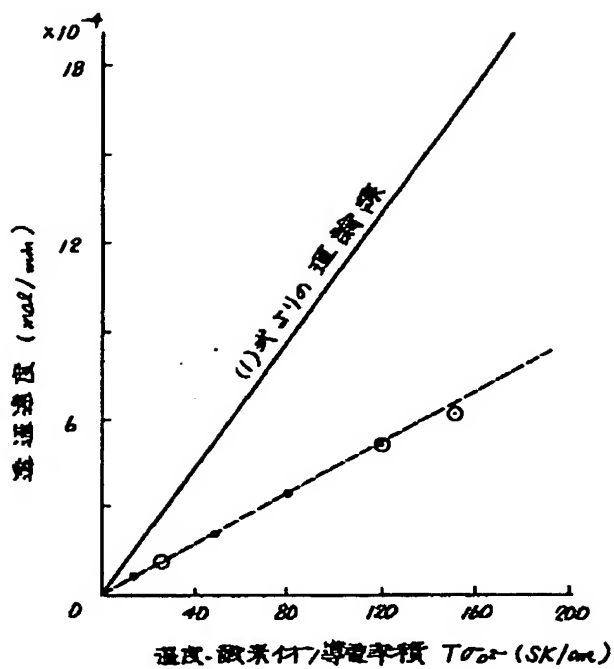
第 4 図



第 3 図



第 5 図



第 6 図

